

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:  
Catia BASTIOLI, et al.

Serial No.: 10/057,606

Filed: January 25, 2002

Examiner: To be Assigned

Art Unit: 1713

For: TERNARY MIXTURE OF BIODEGRADABLE  
POLYESTERS AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Enclosed please find a Certified Copy of the following Priority Document for the  
above-identified case:

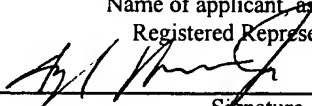
- Italian Patent Application Serial No. TO2001A000058,  
filed January 25, 2001.

Applicants claim priority based on the aforesaid application under the provisions  
of 35 U.S.C. Section 119.

Respectfully submitted,

By: 

Angel Herrera, Jr., Reg. No. 46,767  
BRYAN CAVE LLP  
245 Park Avenue  
New York, New York 10167  
(212) 692-1800

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on May 31, 2002	
(Date of Deposit)	Angel Herrera, Jr.
Name of applicant, assignee, or Registered Representative	
Signature	5/31/02
Date of Signature	

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED



3

**Ministero delle Attività Produttive**  
**Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività**  
**Ufficio Italiano Brevetti e Marchi**  
**Ufficio G2**

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**  
N. **TO2001 A 000058**



RECEIVED  
JUN 13 2002  
TECHNOLOGY CENTER 1700

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

Roma, li **14 FEB. 2002**

IL DIRIGENTE

*Giorgio Romani*

**Ing. Giorgio ROMANI**

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **NOVAMONT S.P.A.**Residenza **NOVARA** **NO**codice **0159380000**

2) Denominazione

Residenza

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome **Ing. Angelo GERBINO** **ed altri.**

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza **JACOBACCI & PERANI S.p.A.**via **Corso Regio Parco**n. **27**città **TORINO**cap **10152**(prov) **TO**

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via **=====** n. **=====** città **=====** cap **=====** (prov) **=====**

## D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/sci)

gruppo/sottogruppo

**MISCELE TERNARIE DI POLIESTERI BIODEGRADABILI E PRODOTTI DA QUESTE OTTENUTI**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

## E. INVENTORI DESIGNATI

1) **BASTIOLI CATIA** cognome nome3) **GUANELLA ITALO** cognome nome2) **DEL TREDICI GIANFRANCO**4) **PONTI ROBERTO**

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **33**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....

Doc. 2) **0** **PROV** n. tav. **00**

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3) **0** **2615**

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....

Doc. 4) **0** **RIS**

designazione inventore .....

Doc. 5) **0** **RIS**

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6) **0** **RIS**

autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7) **0**

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire

**CINQUECENTO SESSANTACINQUEMILA. =**

obbligatorio

COMPILATO IL **25 01 2001**

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

M. Iscriz. ALBO 488

CONTINUA SINO **NO**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO **SI****JACOBACCI & PERANI S.p.A.**C.C.I.A.A. DI **TORINO**

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA

**TO 2001A 000058**codice **01**L'anno **due miluno**il giorno **Venticinque**del mese di **Gennaio**Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopralportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

**BINO CHIALE**C.C.I.A.A.  
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

**EDICO MIGLIO**

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

68952 2/8  
PROSPETTO A

NUMERO DOMANDA \_\_\_\_\_ REG. A  
NUMERO BREVETTO **TO 2001A 000 058**

DATA DI DEPOSITO **28/01/2001**  
DATA DI RILASCIO \_\_\_\_\_

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione **NOVAMONT S.P.A.**  
Residenza **NOVARA** **NO**

D. TITOLO

**MISCELE TERNARIE DI POLIESTERI BIODEGRADABILI E PRODOTTI DA QUESTE OTTENUTI**

Classe proposta (sez./cl./scl/) \_\_\_\_\_

(gruppo/sottogruppo) \_\_\_\_\_

L. RIASSUNTO

L'invenzione si riferisce a una miscela di poliesteri biodegradabili comprendente un poliestere aromatico-alifatico (A), un poliestere alifatico (B) e un polimero dell'acido polilattico (C) in cui la concentrazione di A varia, rispetto ad (A+B), nell'intervallo tra 40 e 70% in peso, e la concentrazione di C rispetto ad (A+B+C) è compresa tra il 6 e il 30% in peso.



M. DISEGNO

*[Handwritten signature]*  
C.C.I.A.A.  
Torino

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal  
titolo: "Miscele ternarie di poliesteri bio-  
degradabili e prodotti da queste ottenuti"

Di: NOVAMONT S.p.A., nazionalità italiana, via  
G. Fauser, 8, 28100 Novara.

Inventori designati: Catia BASTIOLI,  
Gianfranco DEL TREDICI, Italo GUANELLA,  
Roberto PONTI;

Depositato il: 25 gennaio 2001 TO 2001A 000 058

\*\*\*

La presente invenzione riguarda miscele di poliesteri biodegradabili comprendenti almeno tre poliesteri in proporzioni tali per cui è possibile ottenere film biodegradabili con caratteristiche migliorate rispetto ai singoli poliesteri di partenza ed in particolare con notevoli proprietà di tenacità nelle due direzioni longitudinale e trasversale rispetto alla direzione di filmatura, di trasparenza e di rigidità.

I film ottenuti da tali miscele risultano particolarmente utili per l'imballaggio alimentare, per la pacciamatura, per lo sfalcio erboso e per svariate altre applicazioni.

### Tecnica nota

Polimeri tradizionali come il polietilene a bassa e alta densità sono caratterizzati, oltre che da una eccellente flessibilità e resistenza all'acqua, da buona trasparenza e ottima resistenza alla lacerazione. Questi polimeri sono usati ad esempio per sacchi e borse, come materiale di packaging e in forma di film per pacciamatura agricola. Tuttavia la loro scarsa biodegradabilità ha creato un problema di inquinamento visivo crescente negli ultimi decenni.

Polimeri come l'acido L-polilattico, D,L-polilattico, D-polilattico e loro copolimeri sono materiali termoplastici, biodegradabili, provenienti da fonte rinnovabile, trasparenti e dotati di ottima resistenza ai funghi e quindi adatti all'imballaggi di alimentari nonché alla preservazione delle loro caratteristiche organolettiche. Detti materiali, tuttavia, biodegradano lentamente nel suolo e, in compostaggio, degradano prontamente solo a temperature elevate. Il maggiore limite, tuttavia, è nella mancanza di resistenza alla lacerazione di film sottili

ottenuti in normali condizioni di filmatura in bolla o con testa piana. Inoltre la elevata rigidità li rende inadatti come film per pacciamatura, sacchetti per alimenti, sacchi per rifiuti e altri film per packaging che richiedono invece elevate caratteristiche di tenacità.

Se si considerano invece poliesteri alifatici costituiti prevalentemente da monomeri provenienti da fonti rinnovabili a partire da diacidi e dioli, ad esempio polimeri dell'acido sebacico, brassilico e azelaico, questi presentano l'enorme limite di una forte anisotropia, in termini di resistenza alla lacerazione, tra le due direzioni longitudinale e trasversale, ed inoltre sono caratterizzati da una resistenza alla lacerazione longitudinale estremamente bassa. Per questa ragione i film preparati da queste resine sono anch'essi inadeguati per l'uso nella pacciamatura, nell'imballaggio alimentare, come sacchi per i rifiuti etc.

La tendenza ad orientarsi nella direzione trasversale è anche tipica di poliidrossiacidi come il poli- $\epsilon$ -caprolattone.

Polimeri alifatico-aromatici biodegradabili, in particolare polimeri con parte aromatica costituita da acido tereftalico e parte alifatica costituita da dioli diacidi, e/o idrossiacidi, con catena alifatica  $C_2-C_{20}$ , ramificati e non (eventualmente chain extended con isocianati, anidridi o epossidi) ed in particolare polimeri basati su acido tereftalico, acido adipico e butandiolo, per mantenere una caratteristica di biodegradabilità in conformità al metodo CEN 13432, devono contenere quantità di acido tereftalico (in moli sull'acido totale) in quantità non superiori al 55% e preferibilmente non superiori al 50%. Esempi di questa tipologia di materiali sono Ecoflex BASF o Eastarbio Eastman, tenaci, ma con moduli estremamente bassi, dell'ordine dei 100 MPa o inferiori.

Miscele binarie di acido polilattico e di poliesteri alifatici hanno costituito argomento di molti brevetti. In particolare il brevetto EP-0 980 894 A1 (Mitsui Chemical) descrive un significativo miglioramento della resistenza alla lacerazione e del bilanciamento delle proprietà meccaniche in





film prodotti da miscele di acido polilattico e polibutilensuccinato in presenza di un plastificante.

Quelli descritti sono comunque film non trasparenti, con tenacità molto modeste, dell'ordine dei 120 g in accordo al metodo JIS P8116. La presenza di un plastificante inoltre pone limitazioni per l'uso del film nel contatto con gli alimenti e, a causa dei fenomeni di invecchiamento, per l'uso nel settore della pacciamatura agricola.

Il brevetto US 5,883,199 descrive miscele binarie di acido polilattico e poliesteri, con un contenuto di acido polilattico tra 10 e 90% e con il poliestere che forma una fase continua o cocontinua. Tali miscele, secondo gli esempi descritti, presentano valori di resistenza alla lacerazione estremamente bassi.

Oggetto, caratteristiche e vantaggi  
dell'invenzione

Partendo dal problema di trovare un materiale biodegradabile in grado di unire proprietà di trasparenza e di resistenza alla lacerazione si è ora sorprendentemente trovato

che combinando in rapporti specifici le tre diverse tipologie di poliesteri descritte (polimero dell'acido lattico, poliestere alifatico derivante da diacidi/dioli e poliestere alifatico aromatico) esiste un intervallo critico di composizioni in cui è possibile ottenere una resistenza alla lacerazione nelle due direzioni confrontabile con i materiali plastici tradizionali quali il polietilene, moduli elastici con valori compresi tra quelli del polietilene a bassa e ad alta densità. Si è trovato, in modo ancora più sorprendente, che la miscela ternaria di poliesteri secondo l'invenzione è in grado di mantenere una trasparenza confrontabile con quella dei singoli materiali di partenza, anche sotto stiro.

#### Descrizione dell'invenzione

L'invenzione si riferisce ad una miscela di poliesteri biodegradabili comprendente :

(A) un poliestere aromatico-alifatico con punto di fusione compreso tra 50 e 170°C e più preferibilmente tra 80 e 120°C;

(B) un poliestere alifatico con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 40.000, e più

preferibilmente  $> 60.000$  e punto di fusione compreso tra  $50^{\circ}$  e  $95^{\circ}$  C, preferibilmente tra  $55^{\circ}$  e  $85^{\circ}$  C e più preferibilmente tra  $57^{\circ}$  e  $80^{\circ}$  C;

(C) un polimero dell'acido polilattico che contenga almeno il 75% di acido L-lattico o D-lattico o loro combinazioni, con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 30.000;

in cui la concentrazione di A varia, rispetto ad (A+B), nell'intervallo tra 40 e 70% in peso, e la concentrazione di C rispetto ad (A+B+C) è compresa tra 6 e 30 %, preferibilmente tra 10 e 25% in peso.

Più in particolare nella miscela secondo l'invenzione :

(A) il poliestere aromatico-alifatico è biodegradabile secondo la norma CEN13432, ha (a  $T=23^{\circ}$  C e Umidità Relativa=55%) modulo inferiore a 150 MPa, allungamento a rottura maggiore del 500% per film prodotti con filmatura in bolla aventi spessori di 25-30  $\mu m$  e testati entro 3 giorni dal momento della filmatura;

(B) il poliestere alifatico, preferibilmente diacido/diolo, ha (a  $T=23^{\circ}$  C

e Umidità Relativa=55%) modulo elastico compreso tra 200 e 900 MPa e allungamento a rottura maggiore del 200%, più preferibilmente >300%, per film con spessore di 25-30  $\mu$ m prodotti con filmatura in bolla e testati entro tre giorni dalla loro produzione;

(C) il polimero dell'acido polilattico ha modulo maggiore di 1.500 MPa .

La miscela di poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione viene ottenuta secondo un processo che prevede la lavorazione in un estrusore bivate o monovite in condizioni di temperatura comprese tra i 140 e 200° C, con procedimento in un unico step o anche con processo separato di miscelazione e successiva filmatura.

Nel caso di filmatura separata dal processo di miscelazione detta operazione viene realizzata con l'utilizzo per la filmatura di macchine tradizionali per l'estrusione del polietilene (a bassa o alta densità), con un profilo termico nell'intervallo tra 140 e 200°C e preferibilmente tra 185 e 195° C , un rapporto di soffiaggio normalmente nell'intervallo 1,5



- 5 e un rapporto di stiro compreso tra 3 e 25, e consente di ottenere film con spessore tra 5 e 50  $\mu\text{m}$ .

Detti film, nel caso di spessore compreso fra 25-30  $\mu\text{m}$ , preferibilmente presentano caratteristiche di resistenza alla lacerazione con test Elmendorf nelle due direzioni tra 15 e 100 N/mm, più preferibilmente tra 20 e 90 N/mm e ancora più preferibilmente tra 25 e 80 N/mm, con un rapporto tra i valori di Elmendorf trasversale su longitudinale compreso tra 3.5 e 0.4 e più preferibilmente tra 2.5 e 0.5. Tali film mostrano un modulo compreso tra 150 e 800 MPa, più preferibilmente tra 250 e 750 Mpa risultando biodegradabili in suolo ed in compostaggio. Tali film presentano caratteristiche di trasparenza intesa come trasmittanza alla porta di entrata misurata su HAZEGUARD SYSTEM XL-211 nell'intervallo tra 85 e 90% quando filmati a temperature di testa comprese tra 185° e 200° C.

In fase di miscelazione vengono preferiti polimeri del tipo (A) con MFR (norma ASTM D 1238 - 89) compreso tra 1 e 10 dg/min,

polimeri del tipo (B) con MFR compreso tra 1 e 10 dg/min e polimeri di tipo (C) con MFR compresi tra 2 e 30 dg/min.

Appartengono alla famiglia dei polimeri del tipo (A) poliesteri ottenuti dalla reazione di miscele che contengono

(a<sub>1</sub>) miscele da 35 a 95% mol di acido adipico, o derivati nella forma di esteri o loro miscele, da 5 a 65 mol% di acido tereftalico, o derivati esterei o loro miscele, e da 0 a 5% mol di un composto solforato, la somma delle percentuali dei diversi componenti essendo 100%

(a<sub>2</sub>) un composto con due funzioni idrossiliche selezionato dal gruppo che consiste di C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alcandioli e C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> cicloalcandioli,

il rapporto molare (a<sub>1</sub>) : (a<sub>2</sub>) essendo compreso nell'intervallo tra 0,4:1 e 1,5:1, con la possibilità che il poliestere abbia un peso molecolare M<sub>n</sub> compreso tra 5.000 e 50.000, una viscosità compresa tra 30 e 350 g/mol (misurata in 50:50 w/w diclorobenzene/fenolo ad una concentrazione di 0.5% in peso del poliestere a 25°C) e un punto

di fusione tra 50 a 170°C, e più preferibilmente tra 90 e 120°C. Per la preparazione del polimero è inoltre possibile l'utilizzo di un composto avente almeno tre gruppi capaci di formare legami esterei.

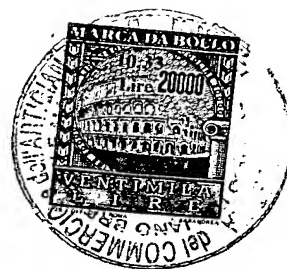
Il polimero (B) è preferibilmente costituito da acidi alifatici dicarbossilici da fonte rinnovabile come l'acido azelaico, l'acido sebacico e l'acido brassilico o loro miscele e dialcoli alifatici ed eventualmente da idrossiacidi. Esempi di diacidi utilizzabili in combinazione con acido sebacico, azelaico, brassilico e loro miscele sono l'acido succinico, ossalico, malonico, glutarico, adipico, pimelico, suberico, undecanoico, dodecanoico. Sono particolarmente preferiti poliesteri contenenti per più del 50% in moli, preferibilmente per più del 70% in moli e ancora più preferibilmente per più del 90% moli, sull'acido totale di acido azelaico, sebacico, brassilico o loro miscele.

Specifici glicoli sono etilenglicole, dietilenglicole, trietilenglicole, polietilenglicole, 1,2- e 1,3- propilenglicole, dipropilenglicole, 1,3-butandiolo, 1,4-butandiolo, 3-

metil-1,5-pentandiolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, 1,11-undecandiolo, 1,13-tridecandiolo, neopentilglicole, politetrametilenglicole, 1,4-cicloesandimetanolo e cicloesandiolo. Questi composti possono essere utilizzati da soli o in miscela.

Tipici idrossiacidi includono acido glicolico, acido lattico, 3 idrossibutirrico, 4 idrossibutirrico, 3 idrossivalerico, 4 idrossivalerico, 6 idrossicaproico, e ulteriormente include esteri ciclici di acidi idrossicarbossilici, come il glicolide, dimeri dell'acido glicolico, epsilon-caprolattone e acido 6 idrossicaproico. Questi composti possono essere usati da soli o in miscela.

Tutti i composti di cui sopra sono combinati in modo tale da formare poliesteri con le caratteristiche meccaniche tensili di resistenza all'allungamento  $> 200\%$  e preferibilmente  $> 300\%$  e modulo compreso tra 200 e 900 MPa su film soffiati di almeno 25-30  $\mu\text{m}$  di spessore e con un punto di fusione tra  $50^\circ$  e  $95^\circ$  C, preferibilmente tra  $55^\circ$  e  $85^\circ$  C e più preferibilmente tra  $57^\circ$  e  $80^\circ$  C.





Sono compresi nei polimeri di tipo B anche poliesteri poliammidi dove la parte poliestere è secondo quanto descritto sopra e la parte poliammidica può essere caprolattame, una diammina alifatica come la esametilendiammina o anche un amminoacido. I poliesteri di tipo B possono anche contenere diacidi aromatici in quantità inferiori al 5% moli. Appartengono ai polimeri di tipo B anche i policarbonati.

I poliesteri biodegradabili facenti parte della miscela secondo l'invenzione possono essere polimerizzati via policondensazione o, come nel caso del glicolide e dei lattoni, per apertura d'anello, come noto in letteratura. Inoltre i poliesteri possono essere polimeri ramificati con l'introduzione di monomeri polifunzionali come glicerina, olio di soia epossidato, trimetilolpropano e simili o acidi policarbossilici come l'acido butantetracarbossilico. Inoltre i poliesteri del tipo A, B o C possono essere anche additivati con estensori di catena come anidridi difunzionali, trifunzionali o tetrafunzionali come l'anidride maleica, la trimellitica o la

piromellitica, di poli epossidi, isocianati alifatici e aromatici.

La rigradazione con isocianati può avvenire allo stato fuso, alla fine della reazione di polimerizzazione o in fase di estrusione, o allo stato solido, come descritto nella domanda di brevetto Novamont WO 99/28367. I tre tipi di polimeri A, B e C possono anche essere additivati con estensori di catena o reticolanti dei tipi di cui sopra in fase di miscelazione.

Contenuti di A più elevati rispetto all'intervallo di concentrazione sopra riportato per le miscele secondo l'invenzione comportano caratteristiche di modulo troppo basse, mentre contenuti di A inferiori allo stesso comportano un decadimento delle caratteristiche di lacerazione

Concentrazioni di B più elevate rispetto all'intervallo di concentrazione sopra riportato per le miscele secondo l'invenzione comportano un aumento dello sbilanciamento del film e un abbassamento della tenacità, mentre valori inferiori comportano rigidità del film troppo basse.

Contenuti di polimero C inferiori al 6% non sono in grado di dare effetti significativi sul bilanciamento delle proprietà di lacerazione nelle due direzioni e sulla regolazione del modulo.

Il materiale ottenuto dalla miscelazione dei tre polimeri A, B e C non ha bisogno di plastificanti che creano problemi di migrazione specialmente per l'imballaggio alimentare. Tuttavia, quantità di plastificanti al di sotto del 5% rispetto ai polimeri (B + C) possono essere aggiunti.

Possono essere anche incorporati nella miscela vari additivi come antiossidanti, stabilizzanti UV, stabilizzanti termici e all'idrolisi, ritardanti di fiamma, agenti a lento rilascio, filler inorganici ed organici, come ad esempio fibre naturali, agenti antistatici, agenti umettanti, coloranti, lubrificanti.

In particolare, nella produzione di film per soffiaggio o per testa piana si possono aggiungere silice, carbonato di calcio, talco, caolino, caolinite, ossido di zinco, wollastoniti varie ed in generale sostanze

inorganiche lamellari, funzionalizzate o meno con molecole organiche, capaci di slamellarsi in fase di miscelazione con la miscela polimerica o con uno dei singoli polimeri della miscela per dare nanocompositi con migliorate proprietà antiblocking e barriera. Le varie sostanze inorganiche possono essere usate in miscela o come prodotti singoli. La concentrazione degli additivi inorganici è generalmente compresa tra 0.05 e 70%, preferibilmente tra 0.5 e 50%, ancora più preferibilmente tra 1 e 30%.

Nel caso di fibre e cariche naturali come fibre di cellulosa, sisal, macinato di noccioli, tutolo di mais, pula di riso, soia e simili le concentrazioni preferite vanno dallo 0,5 al 70%, più preferibilmente dall'1 al 50%. È anche possibile caricare questi materiali con cariche miste inorganiche e vegetali.

Per migliorare le caratteristiche di filmabilità possono essere aggiunte ammidi di acidi alifatici come oleamide, stearamide, erucamide, behenamide, N-oleilpalmitamide, N-stearilerucamide e altre ammidi, sali di acidi grassi come stearato di alluminio, di zinco o



di calcio e simili. Le quantità di questi additivi variano, da 0.05 a 7 parti e preferibilmente tra 0.1 e 5 parti sulla miscela di polimeri.

La miscela così ottenuta può essere trasformata in film mediante soffiaggio o estrusione con testa piana. Il film trasparente è tenace e perfettamente saldabile, può essere ottenuto in spessori fino a 5  $\mu$ m in soffiaggio o cast. Il film può essere trasformato in sacchi, borse da asporto merci, film e sacchi per imballaggio alimentare, film estensibile e termo-retraibile, film per nastri adesivi, per nastri per pannolini, per nastri colorati ornamentali. Altre applicazioni principali sono sacchi per sfalcio erboso, sacchi per frutta e verdura con buona respirabilità, sacchi per il pane e per altri alimenti, film per copertura di vaschette per carne, formaggi e altri alimenti, e di bicchieri per yogurt. Il film può essere anche biorientato.

Il film ottenuto dalle composizioni secondo la presente invenzione può inoltre essere utilizzato come componente saldabile di

film multistrato composti da almeno uno strato di acido polilattico oppure da altro poliestere, da amido destrutturato e non e suoi blend con polimeri sintetici e naturali o come componente di un multistrato con alluminio e altri materiali oppure con uno strato metallizzato sotto vuoto con alluminio, silice e altri materiali inorganici. I multistrati possono essere ottenuti per coestrusione o per laminazione o per extrusion coating, nel caso che uno strato sia la carta, tessuto, tessuto non tessuto, altro strato di materiale biodegradabile o altro materiale che non fonda alle temperature di estrusione del film.

I film possono essere usati per pacciamatura agricola, anche in presenza di stabilizzanti UV, in forma di singoli film o di coestrusi con film a più basso modulo, come nel caso dei materiali a base di amido, per dare migliore resistenza UV, migliori proprietà barriera, rallentata velocità alla degradazione atmosferica e nel suolo.

Il materiale ottenuto può essere anche utilizzato per ottenere fibre per tessuti e

tessuti non tessuti, o per reti da pesca. Inoltre il tessuto non tessuto può essere utilizzato nel settore dei pannolini, degli assorbenti igienici etc. Le fibre possono anche essere utilizzate come fibre di rinforzo saldabili in carte speciali.

Il materiale può essere utilizzato con successo anche per la produzione di foglia per termoformatura monoestrusa o coestrusa con altri strati di polimeri come acido polilattico, altri poliesteri o poliammidi, materiali a base di amido e di altri materiali e poi termoformata in vascette per alimenti, contenitori per agricoltura e altro.

Il materiale può essere additivato anche con additivi polimerici come cere, polietilenie e polipropilenie, PET e PBT, polistirolo, copolimeri dell'etilene e del propilene con gruppi funzionali carbossilici, carbossilato, metacrilato, acrilato, o gruppi idrossilici oppure combinato con questi polimeri in coestrusione, coiniezione o simili. Il materiale può essere utilizzato come matrice in un blend con amido destrutturato secondo i procedimenti riportati



nei brevetti EP-0 327 505, EP-0 539 541, EP-0 400 532, EP-0 413 798, EP-0 965 615 con possibilità di formare complessi con l'amido.

Può essere utilizzato come film di coating per materiali espansi biodegradabili a base di poliesteri, di poliammidi di amido termoplastico di amido complessato o semplicemente di blend di amido con altri polimeri o con il materiale della presente invenzione.

Il materiale, da solo o in miscela con amido o con altri polimeri può essere ottenuto come materiale espanso per ottenere contenitori per frutta e verdura, carne, formaggi e altri prodotti alimentari, contenitori per fast food o anche in forma di palline espansive agglomerabili in pezzi espansi stampati per imballaggio industriale. Può essere utilizzato come materiale espanso al posto del polietilene espanso. Può anche trovare applicazione nel settore delle fibre per tessuti e tessuti non tessuti per abbigliamento, igiene e applicazioni industriali, nonchè nel settore delle reti da pesca o per frutta e verdura.



La miscela di poliesteri biodegradabili secondo l'invenzione verrà ora illustrata per mezzo di alcuni esempi non limitativi.

### Esempi

#### Esempio 1

Polimeri costituenti la miscela :

-50% Poliestere aromatico-alifatico (A) :  
Ecoflex 0700 BASF;

-40% Poliestere alifatico (B):  
Polibutilensebacato prodotto da acido sebacico e butandiolo con catalizzatore acido monobutilstannoico secondo l'esempio 1 di WO 00/55236;

-10% Polimero dell'acido polilattico (C)  
:4040 Cargill con contenuto di D lattico del 6% (MFI= 4 dg/min)

Miscelazione dei polimeri in estrusore  
OMC:

58 mm di diametro; L/D=36; rpm=160; profilo termico 60-120-160x4-150x2

Assorbimento=80A, Portata=40 Kg/h

Filmatura su macchina Ghioldi:

diametro= 40mm, L/D =30; rpm=45; filiera:  
diametro=100 mm; traferro=0.9 mm; land=12;  
Portata= 13.5 Kg/h

Profilo termico: 110-130-145x2 ;  
temperatura filtro= 190x2; temperatura  
testa=190x2

Film: larghezza= 400 mm; spessore= 25  $\mu$ m;

Il film così ottenuto è stato sottoposto al test di resistenza alla lacerazione di Elmendorf effettuato su pendolo Lorentzen & Wettre. Il test è stato eseguito sia in direzione trasversale ( $E_{cross}$ ) che longitudinale ( $E_{long}$ ). Il rapporto tra i due valori ( $E_{cross}/E_{long}$ ) evidenzia il livello di isotropia del film nelle due direzioni.

La determinazione dei valori di trasmittanza, effettuata sia alla porta sorgente ( $T_{source}$ )

Che alla porta di entrata ( $T_{entr}$ ), è stata effettuata mediante misuratore HAZEGUARD SYSTEM XL-211.

I valori di Modulo elastico (E), Carico di rottura ( $\sigma$ ) e Allungamento a rottura ( $\epsilon$ ) sono stati determinati in accordo alla norma ASTM D 882 - 91 mediante strumento INSTRON 4502.

I risultati del test sono riportati nella Tabella 1.

Esempi 2 - 10

Mantenendo inalterate le condizioni di estrusione della miscela e di filmatura riportate nell'esempio 1 si sono variate le percentuali dei polimeri costituenti la miscela. I risultati dei test effettuati sui film così ottenuti sono riportati nella Tabella 1. Nell'esempio 10 il polibutilensebacato è stato sostituito da poli-ε-caprolattone.

I risultati ottenuti permettono di evidenziare come gli intervalli delle concentrazioni dei polimeri della miscela secondo l'invenzione siano critici per l'ottenimento contemporaneo di notevoli caratteristiche meccaniche e di trasparenza dei film i quali si dimostrano così utili per l'utilizzo in svariate applicazioni pratiche.

#### Esempi di confronto

Mantenendo inalterate le condizioni di estrusione della miscela e di filmatura riportate nell'esempio 1 sono state testate delle miscele binarie contenenti, di volta in volta, solo due dei polimeri costituenti la miscela secondo l'invenzione. I risultati dei test effettuati sui film così ottenuti sono

riportati nella tabella 2. Nell'esempio 3c il polibutilensebacato è stato sostituito da poli- $\epsilon$ -caprolattone.



TABELLA 1

ES.	A %	B %	C %	A/ A+B	C/ A+B+C	E <sub>cross</sub> N/mm <sup>s</sup>	E <sub>long</sub> N/mm	E <sub>cross</sub> /E <sub>long</sub>	T <sub>source</sub> e %	T <sub>entr</sub> %	E (Mpa)	σ (Mpa)	ε (%)
1	60	30	10	66.6	10	47.8	81	0.59	72.7	89	527	36	458
2	50	40	10	55.5	10	44.9	52.4	0.85	65.2	89.4	549	34	446
3	45	45	10	50.0	10	57.5	20.2	2.84	64.1	89.6	511	36	490
4	40	50	10	44.4	10	49.3	33.1	1.49	63.5	89.9	576	35	450
5	50	30	20	62.5	20	32.5	37.4	0.86	61.8	87.0	776	32	354
6	40	40	20	50.0	20	37.8	42.9	0.88	45.5	87.8	757	31	353
7	20	40	40	33.3	40	7.4	9.1	0.81	41.2	88.5	1321	37	319
8	50	45	5	52.6	5	80.2	17.8	4.5	-	-	328	32	609
9	50	48	2	51.0	2	134	12	11.16	-	-	242	31	674
10	50	40	10	55.5	10	13.9	10.7	1.30	75.0	89.0	-	-	-

TABELLA 2

ES.	A %	B %	C %	E <sub>cross</sub> N/mm	E <sub>long</sub> N/mm	E <sub>cross</sub> / E <sub>long</sub>	T <sub>source</sub> %	T <sub>entr</sub> %	E (Mpa)	$\sigma$ (Mpa)	$\varepsilon$ (%)
1 a	0	50	50	7.1	6.4	1.1	68.5	93	2007	35	60
1 b	0	60	40	10.7	5.1	2.09	38.5	90.4	1464	36.5	362
1 c	0	40	60	7.8	8.6	0.90	73	92	2018	34	69
2 a	50	0	50	8.1	7.2	1.1	57.3	85.6	1416	39	394
2 b	60	0	40	12.8	7.8	1.64	36.5	82.1	1122	39	361
3 a	60	40	0	194	6.98	27.8	65	87	215	42	499
3 b	50	50	0	219	6.14	35.7	75	93	245	41	452
3 c	50	50	0	246	8	30.8	80	90	-	-	-
3 d	30	70	0	84.8	7	12.1	-	-	281	42	426

La comparazione dei dati riportati nelle due tabelle consente di evidenziare agevolmente il notevole miglioramento delle proprietà meccaniche dei film ottenuti con le miscele polimeriche secondo l'invenzione.

### Rivendicazioni

1. Miscela di poliesteri biodegradabili comprendente:

(A) un poliestere aromatico-alifatico con punto di fusione compreso tra 50° e 170°C;

(B) un poliestere alifatico con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 60.000 e punto di fusione compreso tra 50° e 95°C°;

(C) un polimero dell'acido polilattico che contenga almeno il 75% di acido L-lattico o D-lattico o loro combinazioni, con peso molecolare  $M_w$  maggiore di 30.000

in cui la concentrazione di A varia, rispetto ad (A+B), nell'intervallo tra 40 e 70% in peso, e la concentrazione di C rispetto ad (A+B+C) è compresa tra il 6 e il 30, preferibilmente tra il 10 ed il 25% in peso.

2. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo la rivendicazione 1 in cui il poliestere alifatico (B) è un diacido /diolo ottenuto da diacidi alifatici quali acido azelaico, sebacico e brassilico per più del 50% in moli rispetto al contenuto totale di diacido.





3. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo la rivendicazione 1 in cui il poliestere alifatico è poli-ε-caprolattone o suoi copolimeri.

4. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il poliestere aromatico-alifatico (A) ha modulo inferiore a 150 MPa, allungamento a rottura maggiore del 500% per film con spessori di 25-30 µm prodotti con filmatura in bolla.

5. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il poliestere alifatico (B) ha modulo elastico compreso tra 200 e 900MPa e allungamento a rottura maggiore del 200%, più preferibilmente >300%, per film con spessore di 25-30 µm prodotti con filmatura in bolla.

6. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il polimero dell'acido polilattico (C) ha modulo maggiore di 1.500 Mpa.

7. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo la rivendicazione 1 in cui:

- il poliestere aromatico-alifatico (A) ha modulo inferiore a 150 MPa, allungamento a rottura maggiore del 500% per film con spessori di 25-30  $\mu$ m prodotti con filmatura in bolla;

- il poliestere alifatico (B) ha modulo elastico compreso tra 200 e 900 MPa e allungamento a rottura maggiore del 200%, più preferibilmente >300%, per film con spessore di 25-30  $\mu$ m prodotti con filmatura in bolla;

- il polimero dell'acido polilattico (C) ha modulo maggiore di 1.500 Mpa.

8. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti

in cui il poliestere aromatico-alifatico è biodegradabile secondo la norma CEN13432.

9. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il poliestere aromatico-alifatico (A) ha punto di fusione compreso tra 50° e 170°, preferibilmente tra 80° e 120°C.

10. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni

precedenti in cui il poliestere alifatico (B) ha punto di fusione compreso tra 50° e 95° C.

11. Film prodotti da miscele di polimeri biodegradabili secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti.

12. Film secondo la rivendicazione 11 caratterizzati da resistenza alla lacerazione con test di Elmendorf nelle due direzioni compresa tra 15 e 100 N/mm, preferibilmente 20 e 90 N/mm e più preferibilmente tra 25 e 80 N/mm.

13. Film secondo la rivendicazione 12 caratterizzati dal fatto che il rapporto tra i valori di resistenza alla lacerazione secondo Elmendorf nelle due direzioni trasversale su longitudinale è compreso fra 3.5 e 0.4.

14. Film secondo le rivendicazioni 11-13 caratterizzati dal fatto che il valore di modulo è compreso tra 150 e 800 Mpa più preferibilmente tra 250 e 750 Mpa.

15. Uso di film secondo le rivendicazioni 11-14. per l'imballaggio alimentare, per il contenimento di residui organici e per la pacciamatura agricola.

16. Foglia compatta prodotta con miscele secondo le rivendicazioni 1-10 per contenitori alimentari, vasetti per vivaistica, contenitori industriali in generale.



17. Foglia espansa prodotta con miscele secondo le rivendicazioni 1-10 per contenitori alimentari e non e per imballaggi industriali.

18. Fibre prodotte con miscele secondo le rivendicazioni 1-10 per tessuti e tessuti non tessuti nel settore dell'igiene, dell'abbigliamento e industriale.

19. Materiale di coating prodotto con miscele secondo le rivendicazioni 1-10 per applicazione su carta, tessuto, tessuto non tessuto, altro strato di materiale biodegradabile compatto o espanso.

20. Miscela di poliesteri biodegradabili secondo le rivendicazioni 1-10 combinata con amido destrutturato, amido nativo o amido modificato in cui l'amido sia in fase dispersa complessato o non complessato.

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

PER INCARICO

Ing. Angelo GERBINO  
N. Iscriz. ALBO 488  
(In proprio e per gli altri)